

PAT-NO: JP02002110229A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002110229 A

TITLE: NON-ACQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY
BATTERY
USING THE SAME

PUBN-DATE: April 12, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HAMAMOTO, SHUNICHI	N/A
ABE, KOJI	N/A
YUGUCHI, MOTOI	N/A
MATSUMORI, YASUO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UBE IND LTD	N/A

APPL-NO: JP2000298136

APPL-DATE: September 29, 2000

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery having excellent battery characteristics such as cycle characteristic and electric capacity of the battery and storage characteristic.

SOLUTION: In non-aqueous electrolyte prepared by dissolving electrolyte in non-aqueous solvent, the non-aqueous electrolyte contains tert-butylbenzene derivative expressed by the following formula (I): (wherein, X1, X2, X3, X4, and X5 denote hydrogen atom or halogen atom independently, respectively, and at least one of X1 to X5 is halogen atom), and the lithium secondary battery using the non-aqueous electrolyte is provided.

v.c
+butyl

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-110229
(P2002-110229A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(51) Int.Cl.⁷
H01M 10/40

識別記号

FI
H01M 10/40

テマコード* (参考)
A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21) 出願番号 特願2000-298136(P2000-298136)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 浜本 俊一

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 安部 浩司

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 湯口 基

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

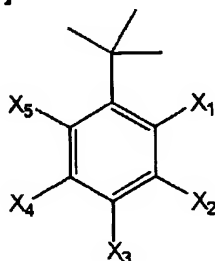
(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記式 (I)

【化1】



(I)

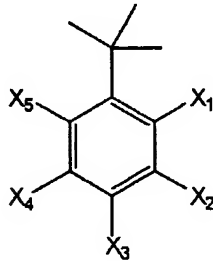
(式中、X₁、X₂、X₃、X₄およびX₅は、それぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子を示し、X₁～X₅のうち少なくとも1つはハロゲン原子である。) で表されるtert-ブチルベンゼン誘導体が含有されているこ

とを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記式（I）

【化1】

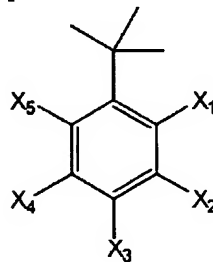


(I)

（式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、それぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子を示し、 $X_1 \sim X_5$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子である。）で表されるtert-ブチルベンゼン誘導体が含有されていることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】 正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記式（I）

【化2】



(I)

（式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、それぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子を示し、 $X_1 \sim X_5$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子である。）で表されるtert-ブチルベンゼン誘導体が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液及び負極から構成されており、特に、 $LiCoO_2$ などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレン

カーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。正極として、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ などを用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に局部的に一部酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解し、非水電解液溶媒として一般に広く使用されているECにおいても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起こり、電池性能の低下が起こる。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

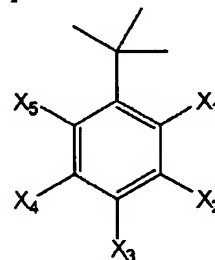
【0004】本発明は、前記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記式（I）

【0006】

【化3】



(I)

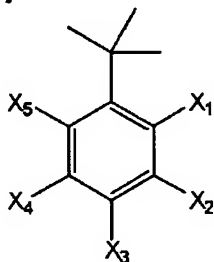
【0007】（式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、それぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子を示し、 $X_1 \sim X_5$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子である。）で表されるtert-ブチルベンゼン誘導体が含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。また、正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されて

3

いる非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記式(1)

【0008】

【化4】



(1)

【0009】(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、それぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子を示し、 $X_1 \sim X_5$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子である。)で表されるtert-ブチルベンゼン誘導体が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0010】本発明の非水電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0011】

【発明の実施の形態】非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有される前記一般式(1)で表されるtert-ブチルベンゼン誘導体において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、それぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子である。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が好ましい。

【0012】前記一般式(1)で表されるtert-ブチルベンゼン誘導体の具体例としては、例えば、1-tert-ブチル-4-フルオロベンゼン($X_1 = X_2 = X_4 = X_5 =$ 水素原子、 $X_3 =$ フッ素原子)、1-tert-ブチル-4-クロロベンゼン($X_1 = X_2 = X_4 = X_5 =$ 水素原子、 $X_3 =$ 塩素原子)、1-ブromo-2-tert-ブチルベンゼン($X_2 = X_3 = X_4 = X_5 =$ 水素原子、 $X_1 =$ 臭素原子)、1-ブromo-3-tert-ブチルベンゼン($X_1 = X_3 = X_4 = X_5 =$ 水素原子、 $X_2 =$ 臭素原子)、1-ブromo-4-tert-ブチルベンゼン($X_1 = X_2 = X_4 = X_5 =$ 水素原子、 $X_3 =$ 臭素原子)、1-tert-ブチル-3,5-ジブromoベンゼン($X_1 = X_3 = X_5 =$ 水素原子、 $X_2 = X_4 =$ 臭素原子)、1-tert-ブチル-4-ヨードベンゼン($X_1 = X_2 = X_4 = X_5 =$ 水素原子、 $X_3 =$ ヨウ素原子)、などが挙げられる。

【0013】非水電解液中に含有される前記式(1)で表されるtert-ブチルベンゼン誘導体の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過

4

度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%、特に好ましくは0.5~5重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0014】本発明で使用される非水溶媒としては、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とからなるものが好ましい。高誘電率溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート類が好適に挙げられる。これらの高誘電率溶媒は、1種類で使用してもよく、また2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0015】低粘度溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸オクチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。これらの低粘度溶媒は1種類で使用してもよく、また2種類以上組み合わせて使用してもよい。高誘電率溶媒と低粘度溶媒とはそれぞれ任意に選択され組み合わせて使用される。なお、前記の高誘電率溶媒および低粘度溶媒は、容量比(高誘電率溶媒:低粘度溶媒)で通常1:9~4:1、好ましくは1:4~7:3の割合で使用される。

【0016】本発明で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ などが挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1~3M、好ましくは0.5~1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0017】本発明の非水電解液は、例えば、前記の高誘電率溶媒や低粘度溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式(1)で表されるtert-ブチルベンゼン誘導体を溶解することにより得られる。

【0018】例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガ、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属とリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ などが挙げられ

る。これらの正極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

【0019】正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0020】負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、またはリチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕または複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面（002）の面間隔（ d_{002} ）が0.335～0.340nmである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。これらの負極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

【0021】リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、単層又は複層の正極、負極、セパレータを有するコイン型電池やポリマー電池、さらに、ロール状の正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0022】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例1

〔非水電解液の調製〕EC：PC：DEC（容量比）＝30：5：65の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼンを非水電解液に対して2.0重量%となるように加えた。

【0023】〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕LiC₆O₂（正極活物質）を80重量%、アセチレンブラック（導電剤）を10重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。人造黒鉛（負極活物質）を90重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入させてコイン電池（直径20mm、厚さ3.2mm）を作製した。このコイン電池を用いて、室温（20℃）下、0.8mAの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで5時間充電し、次に0.8mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、4-tert-ブチルベンゼン誘導体無添加の1M LiPF₆-EC/PC/DEC（容量比30/5/65）を非水電解液として用いた場合（比較例1）を1とした相対値で1.03であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は92.4%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0024】実施例2

1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼンを非水電解液に対して5.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.9%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0025】実施例3

添加剤として、1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼンを非水電解液に対して0.5重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.3%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0026】比較例1

EC：PC：DEC（容量比）＝30：5：65の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解した。このときtert-ブチルベンゼン誘導体は全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、50サイクル後の放電容量維持率は82.6%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0027】実施例4

EC:PC:DEC(容量比)=30:5:65の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調整した後、さらに1-tert-ブチル-4-ヨードベンゼンを非水電解液に対して2.0重量%となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量は4-tert-ブチルベンゼン誘導体無添加の1M LiPF_6 -EC/PC/DEC(容量比30/5/65)を非水電解液として用いた場合(比較例1)を1とした相対値で1.02であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は92.1%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0028】実施例5

非水電解液として、1M LiPF_6 -EC/PC/M
EC/DMC(容量比30/5/50/15)を使用 *

	正極	負極	化合物	添加量 wt%	電解液組成 (容量比)	初期 放電 容量 (相対 値)	50サ イクル 放電容 量維持 率%
実施例1	LiCoO_2	人造黒鉛	1-プロモ-4-tert-ブチルベンゼン	2.0	1M LiPF_6 EC/PC/DEC=30/5/65	1.03	92.4
実施例2	LiCoO_2	人造黒鉛	1-プロモ-4-tert-ブチルベンゼン	5.0	1M LiPF_6 EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	91.9
実施例3	LiCoO_2	人造黒鉛	1-プロモ-4-tert-ブチルベンゼン	0.5	1M LiPF_6 EC/PC/DEC=30/5/65	1.01	91.3
比較例1	LiCoO_2	人造黒鉛	なし	0	1M LiPF_6 EC/PC/DEC=30/5/65	1.00	82.6
実施例4	LiCoO_2	人造黒鉛	1-tert-ブチル-4-ヨードベンゼン	2.0	1M LiPF_6 EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	92.1
実施例5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	人造黒鉛	1-プロモ-4-tert-ブチルベンゼン	2.0	1M LiPF_6 EC/PC/MEC/DMC =30/5/50/15	1.15	91.1
実施例6	LiMn_2O_4	人造黒鉛	1-プロモ-4-tert-ブチルベンゼン	2.0	1M LiBF_4 EC/PC/DEC/DMC =30/5/30/35	0.99	92.5

【0031】なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の

*し、正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.1%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0029】実施例6

非水電解液として、1M LiBF_4 -EC/PC/D
EC/DMC(容量比30/5/30/35)を使用し、正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて LiMn_2O_4 を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は92.5%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0030】

【表1】

※電池にも適用される。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 松森 保男

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ07 AK03

AL07 AM02 AM03 AM05 AM07

BJ03 BJ12 DJ08 HJ02

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

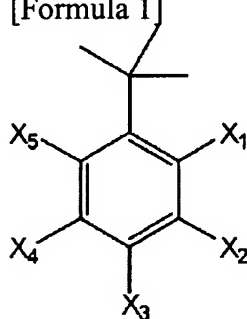
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It sets to the nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent, and is the following type (I) in this nonaqueous electrolyte.

[Formula 1]

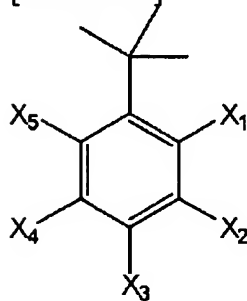


(I)

(X1, X2, X3, X4, and X5 show a hydrogen atom or a halogen atom independently among a formula, respectively, and at least one of X1-X5 is a halogen atom.) Nonaqueous electrolyte characterized by the tert-butylbenzene derivative expressed containing.

[Claim 2] It sets to the lithium secondary battery which consists of nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the positive electrode, the negative electrode, and the non-aqueous solvent, and is the following type (I) in this nonaqueous electrolyte.

[Formula 2]



(I)

(X1, X2, X3, X4, and X5 show a hydrogen atom or a halogen atom independently among a formula, respectively, and at least one of X1-X5 is a halogen atom.) The lithium secondary battery characterized by the tert-butylbenzene derivative expressed containing.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte which can offer the lithium secondary battery excellent also in cell properties, such as the cycle property of a cell, and electric capacity, a preservation property, and the lithium secondary battery using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the lithium secondary battery is widely used as power sources for actuation, such as small electronic equipment. The lithium secondary battery mainly consists of a positive electrode, nonaqueous electrolyte, and a negative electrode, and the lithium secondary battery which used lithium multiple oxides, such as LiCoO_2 , as the positive electrode, and used the carbon material or the lithium metal as the negative electrode is used especially suitably. And as nonaqueous electrolyte for the lithium secondary batteries, carbonate, such as ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), and methylethyl carbonate (MEC), is used suitably. } cyclic carbonates

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the rechargeable battery which has the further excellent property about cell properties, such as the cycle property of a cell and electric capacity, is called for. When the solvent in nonaqueous electrolyte carries out oxidative degradation of the part locally at the time of charge, the lithium secondary battery using LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , etc. as a positive electrode produces cell performance degradation, in order that this decomposition product may check the desirable electrochemical reaction of a cell. This is considered to originate in the electrochemical oxidation of the solvent in the interface of a positive-electrode ingredient and nonaqueous electrolyte. Moreover, while the lithium secondary battery using carbon materials which carried out high crystallization, such as a natural graphite and an artificial graphite, repeats charge and discharge also in EC for which the solvent in nonaqueous electrolyte carries out reduction decomposition on a negative-electrode front face at the time of charge, and is generally widely used as a nonaqueous electrolyte solvent at it as a negative electrode, reduction decomposition takes place in part, and cell performance degradation happens. For this reason, the actual condition is that cell properties, such as the cycle property of a cell and electric capacity, are not necessarily satisfactory.

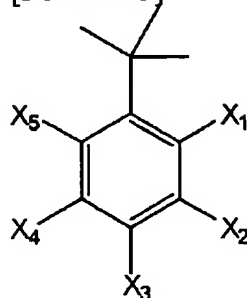
[0004] This invention aims at offering the nonaqueous electrolyte for lithium secondary batteries which can constitute the lithium secondary battery which solved the technical problem about the above nonaqueous electrolyte for lithium secondary batteries, was excellent in the cycle property of a cell, and was further excellent also in cell properties, such as electric capacity and a preservation property in a charge condition, and the lithium secondary battery using it.

[0005]

[Means for Solving the Problem] It sets to the nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent, and this invention is the following type (I) in this nonaqueous electrolyte.

[0006]

[Formula 3]

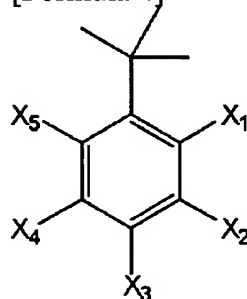


(I)

[0007] (-- X1, X2, X3, X4, and X5 show a hydrogen atom or a halogen atom independently among a formula, respectively, and at least one of X1-X5 is a halogen atom.) -- it is related with the nonaqueous electrolyte characterized by the tert-butylbenzene derivative expressed containing. Moreover, it sets to the lithium secondary battery which consists of nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the positive electrode, the negative electrode, and the non-aqueous solvent, and is the following type (I) in this nonaqueous electrolyte.

[0008]

[Formula 4]



(I)

[0009] (-- X1, X2, X3, X4, and X5 show a hydrogen atom or a halogen atom independently among a formula, respectively, and at least one of X1-X5 is a halogen atom.) -- it is related with the lithium secondary battery characterized by the tert-butylbenzene derivative expressed containing.

[0010] The nonaqueous electrolyte of this invention is used as a configuration member of a lithium secondary battery. Especially about configuration members other than the nonaqueous electrolyte which constitutes a rechargeable battery, it is not limited but the various configuration members currently used conventionally can be used.

[0011]

[Embodiment of the Invention] In the tert-butylbenzene derivative expressed with said general formula (I) contained in the nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent, X1, X2, X3, X4, and X5 are a hydrogen atom or a halogen atom independently, respectively. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom is desirable.

[0012] As an example of a tert-butylbenzene derivative expressed with said general formula (I) For example, a 1-tert-butyl-4-fluorobenzene [X1=X2=X4=X5= hydrogen atom, X3= fluorine atom], a 1-tert-butyl-4-chlorobenzene [X1=X2=X4=X5= hydrogen atom, X3= chlorine atom], a 1-BUROMO-2-tert-butylbenzene [X2=X3=X4=X5= hydrogen atom, X1= bromine atom], a 1-BUROMO-3-tert-butylbenzene [X1=X3=X4=X5= hydrogen atom, X2= bromine atom], a 1-BUROMO-4-tert-butylbenzene [X1=X2=X4=X5= hydrogen atom, X3= bromine atom], 1-tert-butyl - 3 Five - A dibromo benzene [X1=X3=X5= hydrogen atom and X2=X4= bromine atom] 1-tert-butyl-4-iodobenzene [a X1=X2=X4=X5= hydrogen atom and X3= iodine atom] etc. is mentioned.

[0013] If there are too many contents of the tert-butylbenzene derivative expressed with said formula (I) contained in nonaqueous electrolyte, sufficient cell engine performance which the cell engine

performance may fall and was expected to be too few will not be obtained. Therefore, since the cycle property of range [0.5 - 5% of the weight of] improves preferably especially 0.2 to 10% of the weight 0.1 to 20% of the weight to the weight of nonaqueous electrolyte, the content is good.

[0014] As a non-aqueous solvent used by this invention, what consists of a high dielectric constant solvent and a hypoviscosity solvent is desirable. As a high dielectric constant solvent, annular carbonate, such as ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC), and vinylene carbonate (VC), is mentioned suitably, for example. These high dielectric constant solvents may be used by one kind, and they may be used, combining them two or more kinds.

[0015] As a hypoviscosity solvent, for example Dimethyl carbonate (DMC), methylethyl carbonate (MEC), Chain-like carbonate, such as diethyl carbonate (DEC), a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 1, 2-dimethoxyethane, Ether, such as 1, 2-diethoxy ethane, 1, and 2-dibutoxy ethane, Amides, such as ester, such as nitril, such as lactone, such as gamma-butyrolactone, and an acetonitrile, methyl propionate, pivalate methyl, and pivalate octyl, and dimethylformamide, are mentioned. These hypoviscosity solvents may be used by one kind, and they may be used, combining them two or more kinds. A high dielectric constant solvent and a hypoviscosity solvent are chosen as arbitration, respectively, and are combined and used. in addition, an aforementioned high dielectric constant solvent and an aforementioned hypoviscosity solvent -- a capacity factor (high dielectric-constant solvent: hypoviscosity solvent) -- usually -- 1:9-4:1 -- it is preferably used at a rate of 1:4-7:3.

[0016] As an electrolyte used by this invention, for example LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂ and LiC(SO₂CF₃)₃, LiPF₄(CF₃)₂, LiPF₃(C₂F₅)₃, LiPF₃(CF₃)₃, LiPF₃(iso-C₃F₇)₃, LiPF₅(iso-C₃F₇), etc. are mentioned. These electrolytes may be used by one kind, and they may be used, combining them two or more kinds. 0.1-3 M of these electrolytes is usually preferably used by the concentration of 0.5-1.5M, dissolving in the aforementioned non-aqueous solvent.

[0017] The nonaqueous electrolyte of this invention is obtained by mixing an aforementioned high dielectric constant solvent and an aforementioned hypoviscosity solvent, dissolving the aforementioned electrolyte in this, and dissolving the tert-butylbenzene derivative expressed with said formula (I).

[0018] For example, the compound metallic oxide of the at least one kind of metal and the lithium which are chosen from the group which consists of cobalt, manganese, nickel, chromium, iron, and vanadium as positive active material is used. As such a compound metallic oxide, LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂, etc. are mentioned, for example. Only one kind may be chosen and used for such positive active material, and may be used for it combining two or more kinds.

[0019] A positive electrode the aforementioned positive active material Electric conduction agents, such as acetylene black and carbon black, Polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), The copolymer (SBR) of styrene and a butadiene, the copolymer of acrylonitrile and a butadiene (NBR), After considering as a mixture, this positive-electrode ingredient is applied to the lath plate of the aluminium foil as a charge collector, or the product made from stainless steel. binders, such as a carboxymethyl cellulose (CMC), and a solvent -- kneading -- a positive electrode -- It is produced after desiccation and application-of-pressure molding by heat-treating under a vacuum at the temperature of 50 degrees C - about 250 degrees C for about 2 hours.

[0020] Matter, such as a carbon material [the pyrolytic carbon, the corks, the graphite, the organic high-molecular-compounds (artificial-graphite, natural graphite, etc.) combustion object, and the carbon fiber] or a compound stannic-acid ghost which has the graphite mold crystal structure which can emit [occlusion and] a lithium metal, a lithium alloy, or a lithium as a negative-electrode active material, is used. It is desirable to use the carbon material which has especially the graphite mold crystal structure whose spacing (d₀₀₂) of a lattice plane (002) is 0.335-0.340nm. Only one kind may be chosen and used for these negative-electrode active materials, and may be used for them combining two or more kinds. in addition, a powder ingredient like a carbon material -- binders, such as a copolymer (SBR) of an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), styrene, and a butadiene, a copolymer (NBR) of acrylonitrile and a butadiene, and a carboxymethyl cellulose (CMC), -- kneading -- a negative electrode -- it is used as a mixture. Especially the manufacture approach of a negative electrode is not limited, but can be manufactured by the

manufacture approach of the above-mentioned positive electrode, and the same approach.

[0021] Especially the structure of a lithium secondary battery is not limited and the positive electrode of a monolayer or a double layer, a negative electrode, the coin mold cell which has a separator and a polymer battery, a cylindrical cell, a square shape cell that has the separator of the shape of a roll-like positive electrode, a negative electrode, and a roll further, etc. are mentioned as an example. In addition, the fine porous membrane of polyolefine well-known as a separator, textile fabrics, a nonwoven fabric, etc. are used.

[0022]

[Example] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained concretely.

after preparing the non-aqueous solvent of example 1 [preparation of nonaqueous electrolyte]

EC:PC:DEC(capacity factor)=30:5:65, dissolving so that it may become the concentration of 1M about LiPF₆ at this, and preparing nonaqueous electrolyte -- further -- 1-BUROMO-4-tert-butylbenzene was added so that it might become 2.0 % of the weight to nonaqueous electrolyte.

[0023] [Production of a lithium secondary battery and measurement of a cell property] What mixed acetylene black (electric conduction agent) 10% of the weight 80% of the weight, mixed polyvinylidene fluoride (binder) at 10% of the weight of a rate, added the 1-methyl-2-pyrrolidone solvent to this, and was mixed was applied on aluminium foil, it dried, LiCoO₂ (positive active material) was application-of-pressure-cast, it heat-treated, and the positive electrode was prepared. It dried and application-of-pressure-cast, applied what mixed the artificial graphite (negative-electrode active material) 90% of the weight, mixed polyvinylidene fluoride (binder) at 10% of the weight of a rate, added the 1-methyl-2-pyrrolidone solvent to this, and was mixed on copper foil and heat-treated, and the negative electrode was prepared. And using the separator of a polypropylene fine porosity film, the above-mentioned nonaqueous electrolyte was made to pour in and the coin cell (3.2mm in the diameter of 20mm, thickness) was produced. Using this coin cell, under the room temperature (20 degrees C), it charged to termination electrical-potential-difference 4.2V for 5 hours, and then discharged to termination electrical-potential-difference 2.7V under 0.8mA constant current, and this charge and discharge were repeated by 0.8mA constant current and the constant voltage. Initial charge-and-discharge capacity is 4-tert-butylbenzene derivative additive-free 1M. It was 1.03 in the relative value which set to 1 the case (example 1 of a comparison) where LiPF₆-EC/PC/DEC (capacity factor 30/5/65) was used as nonaqueous electrolyte, and when the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor when making initial discharge capacity into 100% was 92.4%. Moreover, low temperature-dependency-characteristics nature was also good. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0024] When used example 21-BUROMO-4-tert-butylbenzene 5.0% of the weight to nonaqueous electrolyte, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 91.9%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0025] When used 1-BUROMO-4-tert-butylbenzene 0.5% of the weight to nonaqueous electrolyte as example 3 additive, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 91.3%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0026] The non-aqueous solvent of example of comparison 1 EC:PC:DEC(capacity factor)=30:5:65 was prepared, and it dissolved so that it might become the concentration of 1M about LiPF₆ at this. At this time, the tert-butylbenzene derivative was not added at all. The coin cell was produced like the example 1 using this nonaqueous electrolyte, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 50 cycles was 82.6% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0027] after preparing the non-aqueous solvent of example 4 EC:PC:DEC(capacity factor)=30:5:65, dissolving so that it may become the concentration of 1M about LiPF₆ at this, and adjusting nonaqueous electrolyte -- further -- the 1-tert-butyl-4-iodobenzene was added so that it might become 2.0 % of the

weight to nonaqueous electrolyte. The place which produced the coin cell like the example 1 using this nonaqueous electrolyte, and measured the cell property, Initial discharge capacity is 4-tert-butylbenzene derivative additive-free 1M. It is 1.02 in the relative value which set to 1 the case (example 1 of a comparison) where LiPF₆-EC/PC/DEC (capacity factor 30/5/65) was used as nonaqueous electrolyte. When the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor when making initial discharge capacity into 100% was 92.1%. Moreover, low temperature-dependency-characteristics nature was also good. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0028] As example 5 nonaqueous electrolyte, it is 1M. When used LiPF₆-EC/PC/MEC/DMC (capacity factor 30/5/50/15), replaced with LiCoO₂, and used LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ as positive active material, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 91.1%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0029] As example 6 nonaqueous electrolyte, it is 1M. When used LiBF₄-EC/PC/DEC/DMC (capacity factor 30/5/30/35), replaced with LiCoO₂, and used LiMn₂O₄ as positive active material, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 92.5%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0030]

[A table 1]

	正極	負極	化合物	添加量 wt%	電解液組成 (容量比)	初期 放電 容量 (相対 値)	50サ イクル 放電容 量維持 率%
実施例 1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1-ブロモ-4-tert- ブチルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.03	92.4
実施例 2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1-ブロモ-4-tert- ブチルベンゼン	5.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	91.9
実施例 3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1-ブロモ-4-tert- ブチルベンゼン	0.5	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.01	91.3
比較例 1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	なし	0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.00	82.6
実施例 4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1-tert-ブチル-4- ヨードベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	92.1
実施例 5	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	人造 黒鉛	1-ブロモ-4-tert- ブチルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/MEC/DMC =30/5/50/15	1.15	91.1
実施例 6	LiMn ₂ O ₄	人造 黒鉛	1-ブロモ-4-tert- ブチルベンゼン	2.0	1M LiBF ₄ EC/PC/DEC/DMC =30/5/30/35	0.99	92.5

[0031] In addition, this invention is not limited to the example of a publication, but various combination which can be guessed is easily possible for it from the meaning of invention. Especially the combination of the solvent of the above-mentioned example is not limited. Furthermore, although the above-mentioned example is related with a coin cell, this invention is applied also to the cell of a cylindrical shape and a prism form.

[0032]

[Effect of the Invention] According to this invention, the lithium secondary battery excellent in cell properties, such as the cycle property of a cell, electric capacity, and a preservation property, can be offered.

[Translation done.]